

PCT/JP 2004/014725

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

20.10.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2003年10月10日

出 願 番 号  
Application Number: 特願2003-352661

[ST. 10/C]: [JP 2003-352661]

出 願 人  
Applicant(s): 住友チタニウム株式会社

REC'D 09 DEC 2004

WIPO

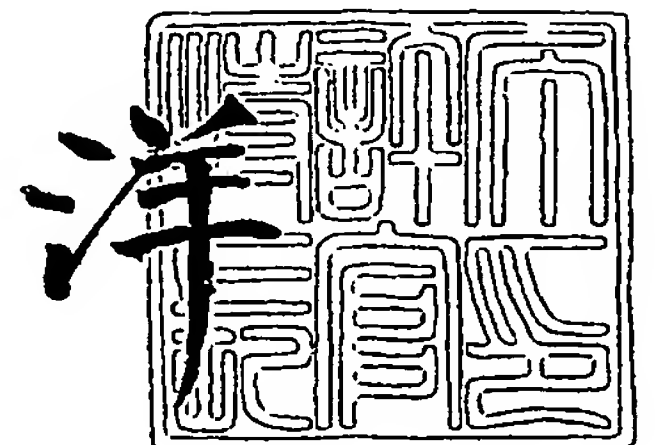
PCT

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年11月25日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



出証番号 出証特2004-3106692

【書類名】 特許願  
【整理番号】 P3441AP795  
【提出日】 平成15年10月10日  
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫殿  
【国際特許分類】 C22C 14/00  
【発明者】  
    【住所又は居所】 兵庫県尼崎市東浜町 1 番地 住友チタニウム株式会社内  
    【氏名】 小笠原 忠司  
【発明者】  
    【住所又は居所】 兵庫県尼崎市東浜町 1 番地 住友チタニウム株式会社内  
    【氏名】 山口 誠  
【発明者】  
    【住所又は居所】 兵庫県尼崎市東浜町 1 番地 住友チタニウム株式会社内  
    【氏名】 堀 雅彦  
【発明者】  
    【住所又は居所】 兵庫県尼崎市東浜町 1 番地 住友チタニウム株式会社内  
    【氏名】 上西 徹  
【特許出願人】  
    【識別番号】 397064944  
    【氏名又は名称】 住友チタニウム株式会社  
【代理人】  
    【識別番号】 100123467  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 柳館 隆彦  
    【電話番号】 06-6201-3851  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 図面 1  
    【物件名】 要約書 1  
    【包括委任状番号】 0216663

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

$\text{CaCl}_2$  を含み且つ  $\text{Ca}$  が溶解した熔融塩を反応容器内に保持し、その熔融塩中の  $\text{Ca}$  に  $\text{TiCl}_4$  を含む金属塩化物を反応させて前記熔融塩中に  $\text{Ti}$  粒又は  $\text{Ti}$  合金粒を生成させる還元工程と、前記熔融塩中に生成された  $\text{Ti}$  粒又は  $\text{Ti}$  合金粒を前記熔融塩から分離する分離工程とを含む  $\text{Ca}$  還元による  $\text{Ti}$  又は  $\text{Ti}$  合金の製造方法。

【請求項 2】

前記  $\text{CaCl}_2$  を含む熔融塩が、 $\text{CaCl}_2$  及び  $\text{NaCl}$  を含む熔融塩である請求項 1 に記載の  $\text{Ca}$  還元による  $\text{Ti}$  又は  $\text{Ti}$  合金の製造方法。

【請求項 3】

前記  $\text{TiCl}_4$  を含む金属塩化物が、 $\text{TiCl}_4$  及び他の金属塩化物を含む混合ガスである請求項 1 に記載の  $\text{Ca}$  還元による  $\text{Ti}$  又は  $\text{Ti}$  合金の製造方法。

【請求項 4】

反応容器内の熔融塩上に  $\text{Ca}$  を含む熔融金属を保持することにより、その熔融金属から下方の熔融塩へ  $\text{Ca}$  を供給する請求項 1 に記載の  $\text{Ca}$  還元による  $\text{Ti}$  又は  $\text{Ti}$  合金の製造方法。

【請求項 5】

前記  $\text{Ca}$  を含む熔融金属が、 $\text{Ca}$  及び  $\text{Mg}$  を含む熔融金属である請求項 4 に記載の  $\text{Ca}$  還元による  $\text{Ti}$  又は  $\text{Ti}$  合金の製造方法。

【請求項 6】

$\text{TiCl}_4$  を含む金属塩化物を熔融塩中に供給する請求項 1 に記載の  $\text{Ca}$  還元による  $\text{Ti}$  又は  $\text{Ti}$  合金の製造方法。

【請求項 7】

生成  $\text{Ti}$  粒又は  $\text{Ti}$  合金粒を含む熔融塩を前記反応容器外へ抜き出し、反応容器外で熔融塩からの  $\text{Ti}$  粒又は  $\text{Ti}$  合金粒の分離を行う請求項 1 に記載の  $\text{Ca}$  還元による  $\text{Ti}$  又は  $\text{Ti}$  合金の製造方法。

【請求項 8】

$\text{Ti}$  又は  $\text{Ti}$  合金の生成に伴って副生する  $\text{CaCl}_2$  を反応容器外へ抜き出す請求項 1 に記載の  $\text{Ca}$  還元による  $\text{Ti}$  又は  $\text{Ti}$  合金の製造方法。

【請求項 9】

反応容器外へ抜き出された  $\text{CaCl}_2$  を  $\text{Ca}$  と  $\text{Cl}_2$  とに電気分解する電解工程を含み、電解工程で生成された  $\text{Ca}$  を反応容器内での  $\text{Ti}$  又は  $\text{Ti}$  合金の生成反応に使用する請求項 8 に記載の  $\text{Ca}$  還元による  $\text{Ti}$  又は  $\text{Ti}$  合金の製造方法。

【請求項 10】

電解工程で生成された  $\text{Cl}_2$  を  $\text{TiO}_2$  に反応させて  $\text{TiCl}_4$  を生成する塩化工程を含み、塩化工程で生成された  $\text{TiCl}_4$  を反応容器内での  $\text{Ti}$  又は  $\text{Ti}$  合金の生成反応に使用する請求項 9 に記載の  $\text{Ca}$  還元による  $\text{Ti}$  又は  $\text{Ti}$  合金の製造方法。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 Ca還元によるTi又はTi合金の製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、 $TiCl_4$ を含む金属塩化物をCaにより還元処理して金属Ti又はTi合金を製造するCa還元によるTi又はTi合金の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

金属Tiの工業的な製法としては、 $TiCl_4$ をMgにより還元するクロール法が一般的である。このクロール法では、還元工程—真空分離工程を経て金属Tiが製造される。還元工程では、反応容器内でTi原料である $TiCl_4$ がMgにより還元され、スポンジ状の金属Tiが製造される。真空分離工程では、反応容器内に製造されたスポンジ状の金属Tiから未反応のMg及び副生物である $MgCl_2$ が除去される。

【0003】

還元工程について詳しく説明すると、この工程では、反応容器内に熔融Mgを充填し、その液面に上方から $TiCl_4$ の液体を供給する。これにより、熔融Mgの液面近傍で $TiCl_4$ がMgにより還元され、粒子状の金属Tiが生成する。生成した金属Tiは逐次下方へ沈降する。これと同時に、熔融 $MgCl_2$ が液面近傍に副生するが、熔融 $MgCl_2$ の比重は熔融Mgの比重より大きい。この比重差のため、副生した熔融 $MgCl_2$ が下方に沈降し、代わりに熔融Mgが液面に現れる。この比重差置換により、液面に熔融Mgが供給され続け、反応が継続される。

【0004】

クロール法による金属Tiの製造では、高純度の製品が製造される。しかし、製造コストが嵩み、製品価格が非常に高くなる。製造コストが嵩む原因の一つは、 $TiCl_4$ の供給速度を上げることが困難なことである。 $TiCl_4$ の供給速度が制限される理由としては次の3つが考えられる。

【0005】

クロール法での生産性を高めるには、Ti原料である $TiCl_4$ の供給速度、即ち熔融Mgの液面への単位面積・単位時間あたりの供給量を増大させるのが有効である。しかし、供給速度を大きくしすぎると、前述した比重差置換の速度が間に合わず、液面に $MgCl_2$ が残ってこれに $TiCl_4$ が供給されるようになるため、 $TiCl_4$ の利用効率が下がる。その結果、供給原料が未反応の $TiCl_4$ ガスや $TiCl_3$ などの未反応生成ガス（これらを未反応ガスという）となって反応容器外へ排出される。また、未反応ガスの発生は容器内圧の急激な上昇を伴うために避ける必要がある。これらの理由から、Ti原料である $TiCl_4$ の供給速度には限界がある。

【0006】

$TiCl_4$ の供給速度を大きくすると、液面より上方の容器内面におけるTi析出量が多くなる。還元反応が進むにつれて熔融Mgの液面を断続的に上昇させるため、容器上部内面における析出Tiが、還元反応の後半では熔融Mgに漬かり、液面の有効面積が減少し、反応速度が低下する。これを抑えるために、 $TiCl_4$ の供給速度を制限し、容器上部内面におけるTi析出を抑制することが必要となる。容器上部内面におけるTi析出を抑制するための別の対策が特許文献1により提示されているが、十分ではない。

【0007】

【特許文献1】 特開平8-295995号公報

【0008】

クロール法では又、反応容器内の熔融Mg液の液面近傍だけで反応が行われるため、発熱エリアが狭い。そのため、高速で $TiCl_4$ を供給すると、冷却が間に合わなくなる。これも、 $TiCl_4$ の供給速度が制限される大きな理由である。

【0009】

$TiCl_4$ の供給速度に直接影響する問題ではないが、クロール法では、熔融Mg液の



液面近傍でTiが粒子状に生成され、沈降する。しかし、熔融Mgの濡れ性（粘着性）のため、生成されたTi粉が凝集した状態で沈降し、沈降中にも熔融液の温度により焼結して粒成長し、微粉として反応容器外へ回収することが困難である。このため、連続的な製造が困難であり、生産性が阻害されている。Tiが反応容器内にスポンジチタンとしてバッチ方式で製造されるのはまさにこのためである。

#### 【0010】

クロール法以外のTi製造方法に関しては、TiCl<sub>4</sub>の還元剤としてMg以外に例えばCaの使用が可能なが特許文献2に記載されている。CaはMgよりClとの親和力が強く、原理的にはTiCl<sub>4</sub>の還元剤に適している。しかし、TiCl<sub>4</sub>をCaにより還元するTi製造方法は未だ実用化されていない。その理由としては、CaはMgより沸点が高く、蒸留による精製が容易でないこと、Mgに比べて酸化しやすく、取り扱いが難しいことなどが考えられる。

#### 【0011】

【特許文献2】米国特許第2205854号明細書

#### 【0012】

更に別のTi製造方法としては、特許文献3に記載されたオルソンの方法がある。これは、TiCl<sub>4</sub>を経由せず、TiO<sub>2</sub>をCaにより直接還元する酸化物直接還元法の一つである。酸化物直接還元法は高能率であるが、高純度のTiを製造するのには適さない。なぜなら、高純度のTiO<sub>2</sub>を使用しなければならないからである。

#### 【0013】

【特許文献3】米国特許第2845386号明細書

#### 【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

#### 【0014】

本発明の目的は、高純度の金属Ti又はTi合金を高能率に製造できるCa還元によるTi又はTi合金の製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

#### 【0015】

上記目的を達成するために、本発明者らはTiCl<sub>4</sub>のCa還元法に着目した。このCa還元によるTi製造方法では、反応容器内の熔融Ca液の液面にTiCl<sub>4</sub>液が供給される。これにより、熔融Ca液の液面近傍でTiCl<sub>4</sub>がCaにより還元され、粒子状の金属Tiが生成する。生成した金属Tiは逐次下方へ沈降する。これと同時に、熔融CaCl<sub>2</sub>が液面近傍に副生するが、熔融CaCl<sub>2</sub>の比重は熔融Caの比重より大きい。この比重差のため、副生した熔融CaCl<sub>2</sub>が下方に沈降し、代わりに熔融Caが液面に現れる。この比重差置換により、液面に熔融Caが供給され続け、反応が継続される。

#### 【0016】

この方法は、Mg還元による方法と比べて一見類似しているが、副生した熔融CaCl<sub>2</sub>にCaが溶解する点で大きく相違する。即ち、MgはMgCl<sub>2</sub>に殆ど溶解しないのに対し、CaはCaCl<sub>2</sub>に1.5%程度溶解する。この溶解現象は、還元工程や、副生した熔融CaCl<sub>2</sub>をCaとCl<sub>2</sub>に電気分解するCaの電解製造工程で両者の分離を困難にするため、従来は実用化の障害と考えられ、熔融CaCl<sub>2</sub>の存在ともども忌避されていた。即ち、CaCl<sub>2</sub>へのCa溶解が一つの大きな障害となって、Tiの工業的な生産にCa還元は用いられていなかった。

#### 【0017】

このような状況下で、本発明者らは逆にCaが熔融CaCl<sub>2</sub>に溶解する現象を利点と考え、熔融CaCl<sub>2</sub>ともども積極的に利用することを企画した。即ち、Caが熔融CaCl<sub>2</sub>中に溶解することは、その熔融CaCl<sub>2</sub>中でCa還元によるTi生成反応が進行可能なことを意味する。そして、この熔融CaCl<sub>2</sub>中でのCa還元反応を利用すれば、従来は反応容器内の還元剤の液面近傍に限定されていた反応場が飛躍的に拡大し、発熱領域も拡がり冷却が容易になることから、Ti原料であるTiCl<sub>4</sub>の供給速度を大幅に増

大で、生産性を飛躍的に向上させることが可能になる。また、溶解を活用する以上、 $\text{Ca}$ と $\text{CaCl}_2$ の厳密な分離操作は不要であり、これによる実用化の障害も合わせて取り除かれる。

#### 【0018】

本発明の $\text{Ca}$ 還元による $\text{Ti}$ 又は $\text{Ti}$ 合金の製造方法は、 $\text{CaCl}_2$ を含み且つ $\text{Ca}$ が溶解した熔融塩を反応容器内に保持し、その熔融塩中の $\text{Ca}$ に $\text{TiCl}_4$ を含む金属塩化物を反応させて前記熔融塩中に $\text{Ti}$ 粒又は $\text{Ti}$ 合金粒を生成させる還元工程と、前記熔融塩中に生成された $\text{Ti}$ 粒又は $\text{Ti}$ 合金粒を前記熔融塩から分離する分離工程とを含んでいる。

#### 【0019】

本発明の $\text{Ca}$ 還元による $\text{Ti}$ 又は $\text{Ti}$ 合金の製造方法は、その着想から開発、完成に深く関与した4名「小笠原、山口、市橋、金澤」のイニシャルをとり、「OYIK法（オーイック法）」と命名されている。この方法においては、 $\text{CaCl}_2$ を含む熔融塩中で $\text{Ca}$ 還元による $\text{Ti}$ 粒の生成が行われることから、還元反応場が拡がり、同時に発熱領域も広がる。更に、 $850^\circ\text{C}$ での蒸気圧は $\text{Mg}$ が $50\text{ mmHg}$ （ $6.7\text{ kPa}$ ）であるのに対し、 $\text{Ca}$ は $2\text{ mmHg}$ （ $0.3\text{ kPa}$ ）と極めて小さい。この蒸気圧の違いのため、容器上部内面への $\text{Ti}$ 析出量は $\text{Mg}$ に比べて $\text{Ca}$ の方が格段に少ない。

#### 【0020】

かくして、OYIK法（オーイック法）においては、 $\text{TiCl}_4$ 供給速度の大幅増大が可能になる。その上、 $\text{Ca}$ は $\text{Mg}$ より濡れ性（粘着性）が劣る上に、析出 $\text{Ti}$ 粒子に付着する $\text{Ca}$ が $\text{CaCl}_2$ に溶解するので、生成チタン粒子同士の凝集が少なく、焼結も圧倒的に少ない。このため、生成 $\text{Ti}$ を粉末状態で反応容器外へ取り出すことができ、連続的な $\text{Ti}$ 製造操作も可能になる。

#### 【0021】

OYIK法（オーイック法）においては、反応容器内の熔融 $\text{CaCl}_2$ 液上に熔融 $\text{Ca}$ 液を保持することを妨げない。むしろ、熔融 $\text{CaCl}_2$ 液上に熔融 $\text{Ca}$ 液を保持することにより、 $\text{Ca}$ 層から下方の $\text{CaCl}_2$ 層へ $\text{Ca}$ を供給でき、反応効率を上げることが可能となる。また、その熔融 $\text{Ca}$ 液中でも還元反応が可能となり、この点からも反応効率を上げることが可能となる。

#### 【0022】

熔融 $\text{CaCl}_2$ 液中への $\text{TiCl}_4$ の供給形態としては、 $\text{TiCl}_4$ を熔融 $\text{CaCl}_2$ 液中へガス状態で直接供給するのが、熔融 $\text{CaCl}_2$ 液中の $\text{Ca}$ に対する $\text{TiCl}_4$ の接触効率が高いことから特に好ましいが、熔融 $\text{CaCl}_2$ 液の液面に $\text{TiCl}_4$ を供給したり、熔融 $\text{CaCl}_2$ 液上に保持された熔融 $\text{Ca}$ 液の液面や液中に $\text{TiCl}_4$ の液体やガスを供給することも可能である。熔融 $\text{CaCl}_2$ 液上に保持された熔融 $\text{Ca}$ 液の液面に $\text{TiCl}_4$ の液体を供給した場合、熔融 $\text{CaCl}_2$ 液中の $\text{Ca}$ を利用することにより、熔融 $\text{Ca}$ 層から熔融 $\text{CaCl}_2$ 層にかけて反応が継続し、 $\text{TiCl}_4$ の供給速度増大により比重差置換が間に合わなくっても $\text{Ti}$ 生成を継続でき、未反応ガスの発生も抑制できる。即ち、熔融 $\text{CaCl}_2$ 液上に熔融 $\text{Ca}$ 液を、熔融 $\text{CaCl}_2$ 液中の $\text{Ca}$ を利用できる程度に薄く保持した状態であれば、熔融 $\text{Ca}$ 液の液面のみへの $\text{TiCl}_4$ 供給も可能である。

#### 【0023】

そして更に、 $\text{TiCl}_4$ の供給に関して、 $\text{TiCl}_4$ の $\text{Ca}$ 還元法では、 $\text{Mg}$ 還元によるクロール法と比べて、次のような興味ある事実が判明した。

#### 【0024】

$\text{Mg}$ 還元を用いるクロール法では、熔融 $\text{Mg}$ 液の液面に $\text{TiCl}_4$ の液体を供給するが、過去には反応場の拡大を狙って熔融 $\text{Mg}$ 液の液中に $\text{TiCl}_4$ のガスを供給することも考えられた。しかし、前述したとおり、 $\text{Mg}$ の蒸気圧が大きいため、供給ノズルへ $\text{Mg}$ 蒸気が侵入し、 $\text{TiCl}_4$ と反応して供給管を閉塞させてしまう。また、熔融 $\text{MgCl}_2$ 液中に $\text{TiCl}_4$ のガスを供給しても、ノズル閉塞の問題は依然として残る。なぜなら、供給管の閉塞頻度は低下するが、 $\text{TiCl}_4$ のバブリングにより熔融物が攪拌され、供給ノ

ズルに溶融Mgが到達する場合があるからである。そして何よりも、溶融MgCl<sub>2</sub>液中にTiCl<sub>4</sub>を供給しても、その溶融液中にMgが溶解しないため、Ti析出反応が起こりにくい。

#### 【0025】

これに対し、TiCl<sub>4</sub>のCa還元法では、溶融CaCl<sub>2</sub>液中にTiCl<sub>4</sub>のガスを供給する場合に供給ノズルの閉塞が発生しにくい。このため、溶融CaCl<sub>2</sub>液中へのTiCl<sub>4</sub>ガスの供給が可能であり、溶融Ca液中へのTiCl<sub>4</sub>ガスの供給も可能である。ノズルが閉塞しにくい理由としては、溶融Caの蒸気圧が小さいことの関与も考えられる。

#### 【0026】

即ち、TiCl<sub>4</sub>のCa還元法であるOYIK法（オーイック法）においては、TiCl<sub>4</sub>を溶融CaCl<sub>2</sub>液中へガス状態で直接供給するのが特に好ましいが、実際の操業上もこの供給形態が問題なく可能なのである。また、溶融CaCl<sub>2</sub>液の液面にTiCl<sub>4</sub>を供給したり、溶融CaCl<sub>2</sub>液上に保持された溶融Ca液の液面や液中にTiCl<sub>4</sub>の液体やガスを供給することも妨げないが、これらの供給形態も問題なく可能である。

#### 【0027】

溶融CaCl<sub>2</sub>液中に生成したTi粒の取り扱いに関しては、反応容器内で溶融CaCl<sub>2</sub>液から分離することも可能であるが、その場合はバッチ方式となる。生産性を高めるためには、生成Tiが粒子状で得られることを利用して、溶融CaCl<sub>2</sub>液と共に反応容器外へ抜き取り、容器外で溶融CaCl<sub>2</sub>液からのTi粒の分離を行うのがよい。機械的な圧縮による絞り操作などにより、Ti粒を溶融CaCl<sub>2</sub>液から簡単に分離することができる。

#### 【0028】

溶融CaCl<sub>2</sub>液中にTiが生成すると同時に、CaCl<sub>2</sub>が副生する。溶融CaCl<sub>2</sub>液上に保持された溶融Ca液でTiが生成するときもCaCl<sub>2</sub>が副生する。このため、反応容器内でのCaCl<sub>2</sub>の副生にしたがって容器内のCaCl<sub>2</sub>を容器外へ抜き出すのが好ましく、Tiの生成に使用された後の段階、即ちCaCl<sub>2</sub>中に溶解したCaが消費された段階で抜き出すのが特に好ましい。

#### 【0029】

反応容器外へ抜き出されたCaCl<sub>2</sub>の取り扱いについては、これをCaとCl<sub>2</sub>とに電気分解し、電気分解で生成されたCaを反応容器内でのTiの生成反応に使用するのが好ましい。また、電気分解で生成されたCl<sub>2</sub>をTiO<sub>2</sub>に反応させてTiCl<sub>4</sub>を生成し、これを反応容器内でのTiの生成反応に使用するのが好ましい。

#### 【0030】

このようなサイクルを構成することにより、購入すれば高価なCaを何度でも還元剤として繰り返し使用することができ、生産コストを引き下げることができる。また、TiCl<sub>4</sub>の生成コストを安価に抑えることができる。そして特に注目すべきは、Ca電解製造工程でCaとCaCl<sub>2</sub>を厳密に分離する必要がないことによる、Ca製造コストの低減である。

#### 【0031】

即ち、先にも触れたが、金属Tiの工業的な生産にCaが使用されてこなかった理由の一つは、CaとCaCl<sub>2</sub>の分離が困難なことである。詳しく説明すると、MgはMgCl<sub>2</sub>を電解して製造されるが、そのMgはMgCl<sub>2</sub>に殆ど溶解しない。このため、生成されたMgは効率よく回収できる。NaもNaClを電解することにより、Mgと同様に効率よく製造できる。一方、CaはCaCl<sub>2</sub>の電解により製造されるが、生成されたCaはCaCl<sub>2</sub>に溶解するため、Caだけを効率よく製造することが難しく、溶解したCaがバックリアクションでCaCl<sub>2</sub>に戻る現象も加わるために、製造効率が悪い。そのため、Caの電解製造では電極を冷却するなどの工夫によりCaの回収率を高めるなどの技術も用いられるが、それでもCaの製造コストは相当に高い。そのため、Ti製造における還元剤として使用されてこなかったわけである。



【0032】

しかるに、OYIK法（オーイック法）においては、Caが溶解したCaCl<sub>2</sub>を積極的に使用するので、電解工程でCaにCaCl<sub>2</sub>が混在していても何ら問題なく、Caだけを完全分離する必要がない。つまり、電解槽から還元反応容器内へCaCl<sub>2</sub>ごとCaを投入すればよい。このため、Caの電解製造コストを低減できる。また、電極間に隔壁を設置したり、一方向の熔融液流を形成すれば、CaCl<sub>2</sub>中に溶解したCaのバックリアクションも抑制できる。

【0033】

OYIK法（オーイック法）においては、熔融塩として融点が780℃のCaCl<sub>2</sub>を用いるが、熔融塩の温度を下げた方が反応容器の耐久性が増し、液面からのCaや塩の蒸発を抑制できる。このため、熔融塩の温度は低い方が望ましい。熔融塩の温度を下げるためには、熔融塩として、CaCl<sub>2</sub>と他の塩との混合塩を用いればよい。例えばNaClとの混合塩にすれば、熔融塩の融点を500℃程度まで下げることができる。

【0034】

また、熔融塩上に熔融Ca液を保持する場合、熔融塩をCaの融点である838℃以上に維持することが望まれる。Ca層を熔融状態に維持するためには熔融塩の温度を838℃以下に下げることができないが、Caに他のアルカリ土類金属やアルカリ金属を混合することで、そのCa層の融点を下げることができる。例えばCaはMgと混合することで融点を516℃まで下げることができる。CaとMgの混合物から熔融塩へはCaしか溶解せず、Mgは殆ど溶解しないため、CaにMgを加えた熔融金属を使用する場合でも、CaCl<sub>2</sub>に溶解したCaがTiCl<sub>4</sub>を還元するという、本発明のTi生成反応を進行させることができる。従って、この方法により、熔融塩を低温に維持しつつ本発明を実施することができる。

【0035】

Ti原料に関しては、基本的にTiCl<sub>4</sub>ガスを使用するが、TiCl<sub>4</sub>ガスと他の金属塩化物ガスとを混合して使用することで、Ti合金を製造することも可能である。TiCl<sub>4</sub>ガスも他の金属塩化物ガスも同時にCaにより還元されるため、この方法によってTi合金粒を製造することができるのである。

【発明の効果】

【0036】

本発明のCa還元によるTi又はTi合金の製造方法は、TiCl<sub>4</sub>を還元する方法であるので、高純度の金属Ti又はTi合金を製造できる。その還元剤にCaを使用し、特に、CaCl<sub>2</sub>を含み且つCaが溶解した熔融塩を反応容器内に保持し、その熔融塩中のCaにTiCl<sub>4</sub>を含む金属塩化物を反応させて熔融CaCl<sub>2</sub>液中にTi粒又はTi合金粒を生成させるので、Ti原料であるTiCl<sub>4</sub>の供給速度を増大できる。更にTi粒又はTi合金粒を生成できることにより、連続的な製法を可能にする。これらにより、高純度の金属Ti又はTi合金を能率よく経済的に製造できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0037】

以下に本発明の実施形態を図面に基づいて説明する。図1は本発明の第1実施形態を示す金属Ti製造装置の構成図である。

【0038】

第1実施形態では、円筒形状の反応容器1が使用される。反応容器1は鉄製の密閉容器である。反応容器1の天井部には、還元剤であるCaを供給する還元剤供給管2が設けられている。反応容器1の底部は、生成Ti粒の排出を促進するために下方に向かって漸次縮径されたテーパ形状になっており、その下端中心部には、生成されたTi粒を排出するTi排出管3が設けられている。

【0039】

一方、反応容器1の内側には、熱交換器を内蔵した円筒形状の分離壁4が、直胴部内面との間に所定の隙間をあけて配置されている。反応容器1の上部には、容器内のCaCl



2 を側方へ排出する熔融塩排出管 5 が設けられており、下部には、Ti 原料である  $TiCl_4$  を供給する原料供給管 6 が、容器内中心部に達するように分離壁 4 を貫通して設けられている。

【0040】

操業では、反応容器 1 内に、熔融塩として、Ca が溶解した熔融  $CaCl_2$  液が保持される。その液面は、熔融塩排出管 5 より高く分離壁 4 の上端より低いレベルに設定される。分離壁 4 の内側では、熔融  $CaCl_2$  液の上に、Ca を含む熔融金属として、熔融 Ca 液が保持される。

【0041】

そして、この状態で、原料供給管 6 により、分離壁 4 より内側の熔融  $CaCl_2$  液に、 $TiCl_4$  を含む金属塩化物として、 $TiCl_4$  のガスが供給される。これにより、分離壁 4 より内側で、熔融  $CaCl_2$  液中の Ca により  $TiCl_4$  が還元され、その熔融  $CaCl_2$  液中に粒子状の金属 Ti が生成される。

【0042】

熔融  $CaCl_2$  液中に供給された  $TiCl_4$  のガスは、多数の気泡となってその熔融  $CaCl_2$  液中を上昇し、熔融  $CaCl_2$  液との攪拌を促進することにより、反応効率を高める。

【0043】

反応容器 1 内の分離壁 4 より内側の熔融  $CaCl_2$  液中に生成された Ti 粒は、その液中を沈降して容器内の底部に堆積する。堆積 Ti 粒は、適宜 Ti 排出管 3 から熔融  $CaCl_2$  液と共に下方に抜き出され、分離工程に送られる。

【0044】

分離壁 4 より内側での還元反応により Ca を消費された熔融  $CaCl_2$  液は、分離壁 4 の下方を経由して分離壁 4 の外側を上昇し、熔融塩排出管 5 から排出される。排出された熔融  $CaCl_2$  液は電解工程へ送られる。

【0045】

分離壁 4 より内側では、熔融  $CaCl_2$  液の上に保持された熔融 Ca 液から熔融  $CaCl_2$  液へ Ca が溶解し補充される。これと共に、分離壁 4 より内側の熔融  $CaCl_2$  液上へ、還元剤供給管 2 から Ca が補充される。

【0046】

かくして、反応容器 1 内で金属 Ti が連続的に製造される。分離壁 4 より内側では、Ca が溶解した熔融  $CaCl_2$  液を用い、その熔融  $CaCl_2$  液中の Ca により還元反応を行うため、反応場が分離壁 4 より内側のほぼ全体に拡がり、 $TiCl_4$  の供給速度増大が可能になる。これを含めた種々の理由により、高純度の Ti 粒が高効率に製造されることは前述したとおりである。

【0047】

ここで、分離壁 4 は、使用前の Ca を多く含む熔融  $CaCl_2$  液と、使用後の Ca を殆ど含まない熔融  $CaCl_2$  液との混合を阻止して、反応効率を高める。

【0048】

一方、分離工程では、反応容器 1 から熔融  $CaCl_2$  液と共に抜き出された Ti 粒が熔融  $CaCl_2$  液から分離される。具体的には、その Ti 粒を圧縮して熔融  $CaCl_2$  液を絞り取る。更に、Ti 粒を洗浄する。分離工程で得られた熔融  $CaCl_2$  液は、反応容器 1 から抜き出された熔融  $CaCl_2$  液と共に、電解工程へ送られる。

【0049】

電解工程では、反応容器 1 及び分離工程から導入された熔融  $CaCl_2$  液が電気分解により Ca と  $Cl_2$  ガスに分離される。Ca は反応容器 1 内へ戻される。ここで、Ca は  $CaCl_2$  から完全分離する必要はない。 $CaCl_2$  と共に反応容器 1 内へ戻されても問題ない。反応容器 1 内では Ca が溶解した  $CaCl_2$  を使用するからである。この分離操作の容易さにより、Ca の電解製造コストが低減される。

【0050】

電解工程で発生した  $\text{Cl}_2$  ガスは、塩化工程へ送られる。ここでは、 $\text{TiO}_2$  が塩化処理されることにより、 $\text{TiCl}_4$  が製造される。また、炭素粉末を併用することにより、副生する酸素が  $\text{CO}_2$  の形で排出される。製造された  $\text{TiCl}_4$  は、原料供給管 6 により反応容器 1 内に導入される。かくして、 $\text{CaCl}_2$  の循環により、還元剤である  $\text{Ca}$  及び  $\text{Cl}_2$  ガスがサイクルされる。即ち、実質的に  $\text{TiO}_2$  及び  $\text{C}$  の補給だけで、金属  $\text{Ti}$  が連続的に製造される。

【0051】

図 2 は本発明の第 2 実施形態を示す金属  $\text{Ti}$  製造装置の構成図である。第 2 実施形態は、還元剤供給管 2 を反応容器 1 の下部に設け、その下部から分離壁 4 の内側へ  $\text{Ca}$  を供給する点が、第 1 実施形態と相違する。

【0052】

この実施形態では、還元剤である溶融  $\text{Ca}$  液が、溶融  $\text{CaCl}_2$  液との比重差により分離壁 4 の内側を下から上へ浮上する。この浮上過程で  $\text{Ca}$  が  $\text{CaCl}_2$  に溶解するため、 $\text{Ca}$  の溶解効率が上がる。浮上した溶融  $\text{Ca}$  は、溶融  $\text{CaCl}_2$  液の上に溜まり、下の溶融  $\text{CaCl}_2$  液へ  $\text{Ca}$  を溶解させる。

【0053】

図 3 は本発明の第 3 実施形態を示す金属  $\text{Ti}$  製造装置の構成図である。第 3 実施形態では、原料供給管 6 の位置が異なる。即ち、他の実施形態では、原料供給管 6 が  $\text{TiCl}_4$  を容器内中心部に供給する構成になっているが、第 3 実施形態では、分離壁 4 より内側の中心から偏った位置に  $\text{TiCl}_4$  を供給する構成になっている。この構成によれば、分離壁 4 の内側で  $\text{TiCl}_4$  ガスのガスリフトによる対流が溶融  $\text{CaCl}_2$  液に生じる。この  $\text{CaCl}_2$  の対流により、 $\text{CaCl}_2$  への  $\text{Ca}$  の溶解が促進され、溶解効率が上がる。

【図面の簡単な説明】

【0054】

【図 1】 本発明の第 1 実施形態を示す金属  $\text{Ti}$  製造装置の構成図である。

【図 2】 本発明の第 2 実施形態を示す金属  $\text{Ti}$  製造装置の構成図である。

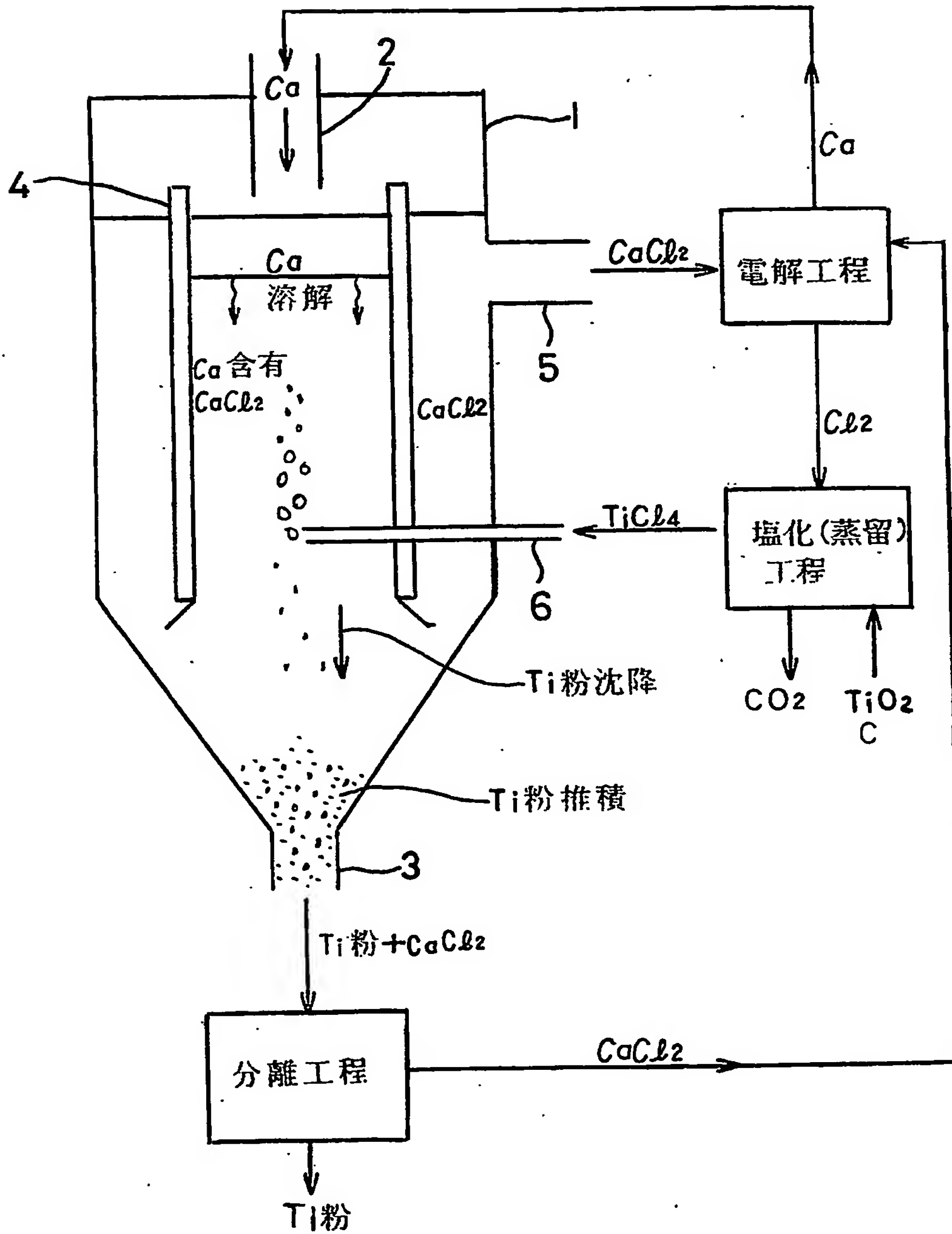
【図 3】 本発明の第 3 実施形態を示す金属  $\text{Ti}$  製造装置の構成図である。

【符号の説明】

【0055】

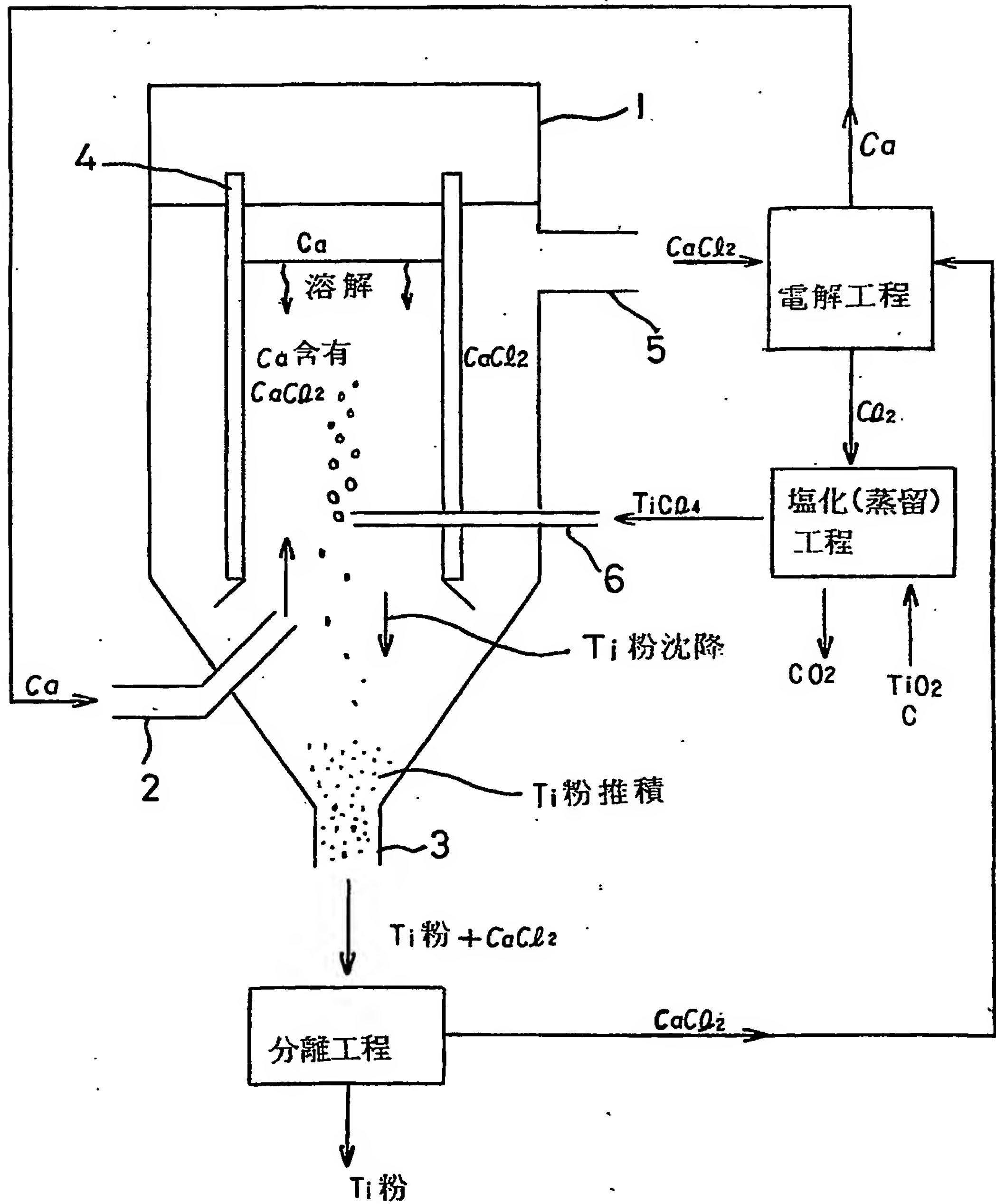
- 1 反応容器
- 2 還元剤供給管
- 3  $\text{Ti}$  排出管
- 4 分離壁
- 5 溶融塩排出管
- 6 原料供給管

【書類名】 図面  
【図 1】

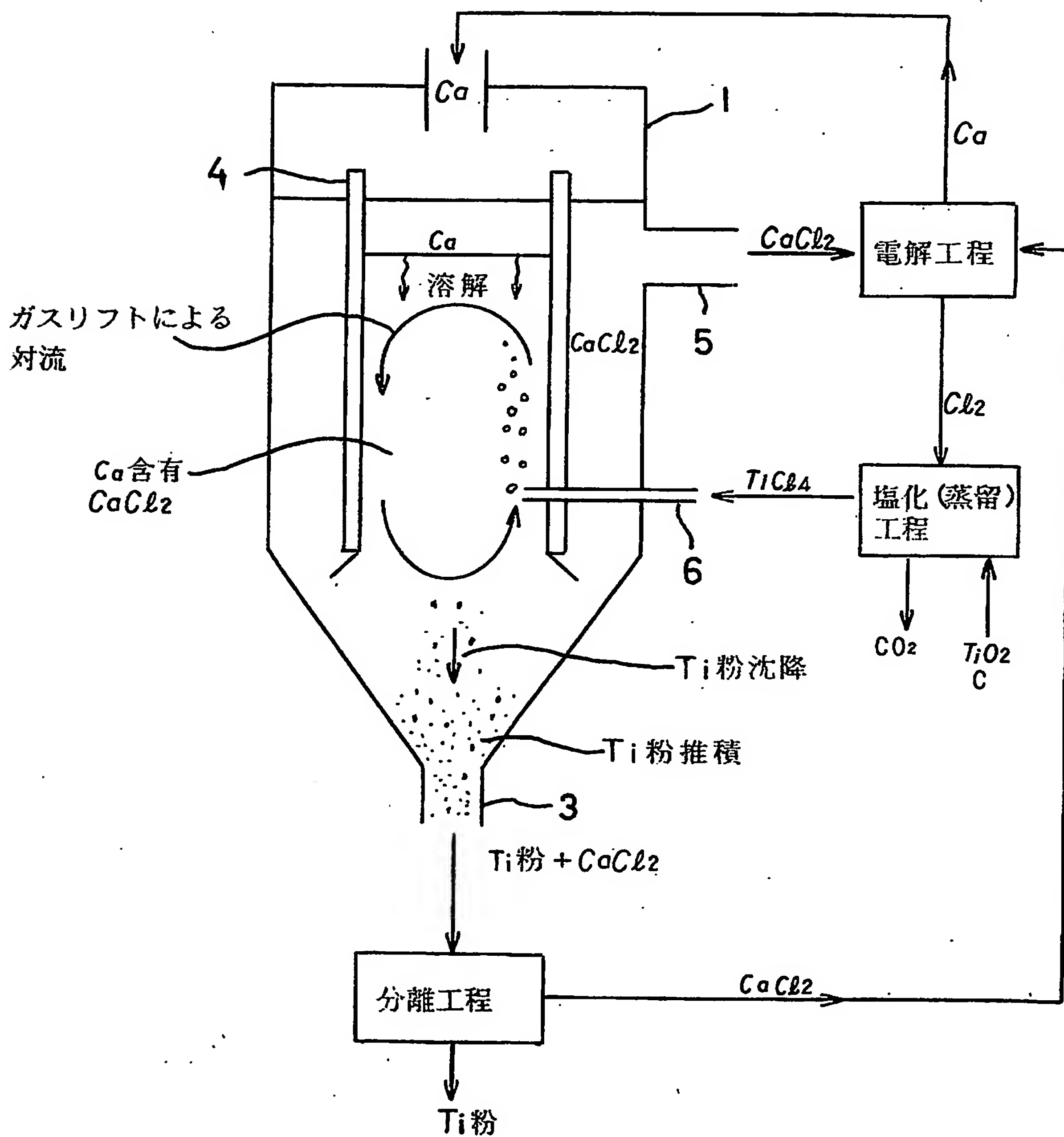




【図 2】



【図 3】





【書類名】 要約書

【要約】

【課題】  $TiCl_4$  を  $Mg$  により還元するクロール法より高能率に金属  $Ti$  を製造する

。【解決手段】  $Ca$  が溶解した熔融  $CaCl_2$  液を反応容器 1 内に保持する。熔融  $CaCl_2$  液の上に熔融  $Ca$  を供給する。熔融  $Ca$  から熔融  $CaCl_2$  液へ  $Ca$  が補充される。 $Ca$  が溶解した熔融  $CaCl_2$  液中に、 $Ti$  原料である  $TiCl_4$  のガスを供給する。熔融  $CaCl_2$  液中において、 $Ca$  が  $TiCl_4$  と反応して、粒子状の金属  $Ti$  が生成される。生成した  $Ti$  粒は、凝集せずに沈降して容器底部に堆積し、逐次容器外へ排出される。 $Ti$  生成に使用された後の熔融  $CaCl_2$  液は、容器外へ逐次排出され、 $Ca$  の電解製造に使用される。

【選択図】 図 1



特願 2 0 0 3 - 3 5 2 6 6 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 3 9 7 0 6 4 9 4 4 ]

1. 変更年月日

2 0 0 2 年 1 月 1 8 日

[変更理由]

名称変更

住 所

兵庫県尼崎市東浜町 1 番地

氏 名

住友チタニウム株式会社